

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25957

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	A
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-230145

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-117341

(32) 優先日 平9(1997) 5月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号

(72) 発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松川 克明

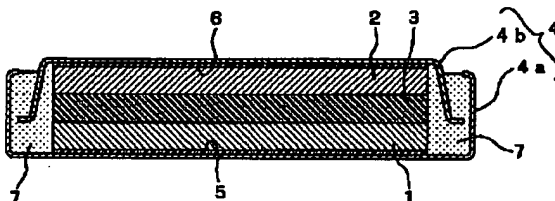
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及び正極材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極材料を改善して、初期の放電容量及びサイクル特性を向上させる。

【構成】 リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする正極1と、負極2と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極材料として、少なくともN iとC oとM nを含むリチウム-遷移金属複合酸化物であって、X線源としてC u-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になったものを用いた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム-遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、Li, Co, Mn, M<sub>a</sub>Ni<sub>1-a</sub>...O<sub>2</sub> (M<sub>a</sub>は、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0<a<1$ 、 $2, 0.1\leq b\leq 0.5$ 、 $0.05\leq c\leq 0.4$ 、 $0.01\leq d\leq 0.4$ 、 $0.15\leq b+c+d\leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(003)、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(104)とした場合に、I(003)/I(104)の値が0.8以上のリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させて得たリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項5】 請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解質二次電池に使用する正極材料を製造するにあたり、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させるようにしたことを特徴とする正極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料に用いた正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池及びこの非水電解質二次電池に用いる正極材料の製造方法に係り、その正極における正極材料を改善して、非水電解質二次電池

におけるサイクル特性や放電容量を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池の一つとして、電解質に非水電解液等を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質二次電池においては、その正極に用いる正極材料として、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能なリチウム-遷移金属複合酸化物が知られており、特に、リチウムコバルト複合酸化物LiCoO<sub>2</sub>やリチウムニッケル複合酸化物LiNiO<sub>2</sub>を使用した場合には4V程度の高い放電電圧が得られ、電池のエネルギー密度を高めることができるという利点があり、このようなリチウム-遷移金属複合酸化物を利用することが検討されている。

【0004】しかし、上記のようなリチウム-遷移金属複合酸化物は結晶が壊れやすく、このリチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料に使用した非水電解質二次電池において充放電を繰り返して行なった場合、次第に放電容量が低下し、十分なサイクル特性が得られないという問題があった。

【0005】そこで、近年においては、特開平6-267539号公報に示されるように、正極材料としてリチウムとニッケルとの複合酸化物を用いるにあたり、このリチウムニッケル複合酸化物として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した(003)面のピークの半値幅が $0.14^\circ\sim0.30^\circ$ の範囲になったものを用いるようにしたり、また特開平8-222223号公報に示されるように、正極材料にリチウムとコバルトとコバルト以外の遷移金属との複合酸化物を用いるにあたり、この複合酸化物として、X線回折測定により測定した(003)面及び(104)面のピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以下になったものを用い、非水電解質二次電池におけるサイクル特性及び放電容量を向上させることが提案されている。

【0006】ここで、特開平6-267539号公報に示されるように、正極材料としてリチウムとニッケルとの複合酸化物を用いてその結晶性を制御した場合、その結晶性を制御しないものに比べて、非水電解質二次電池におけるサイクル特性や放電容量がある程度改善されるが、充放電を繰り返して行なうと、依然としてこのリチウム-ニッケル複合酸化物の結晶が壊れ、サイクル特性を十分に改善することができないという問題があった。

【0007】また、特開平8-222223号公報においては、正極材料として、リチウムとコバルトとの複合酸化物の他に、リチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物や、リチウムとコバルトとマンガンとの複合酸化物を用い、これらの複合酸化物の結晶性を上記のように制御することが示されているが、このようにリチウムに

対してコバルトだけを、或はこのコバルトにニッケルとマンガンの何れか一つだけを組み合わせたリチウム複合酸化物を用いた場合においても、その結晶の安定性が十分ではなく、充放電を繰り返して行なうと結晶構造が変化し、サイクル特性を十分に改善することができないという問題があった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、この正極材料を改良し、初期の放電容量を向上させると共に、充放電を繰り返した場合における放電容量の低下を抑制してサイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、リチウム遷移金属複合酸化物を正極材料とする正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いるようにした。

【0010】そして、この請求項1における非水電解質二次電池のように、その正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いると、リチウムとニッケルの複合酸化物であるLiNiO<sub>2</sub>におけるNiがCoとMnとで置換されてその結晶構造が強化され、サイクル特性が向上すると共に、上記のような結晶特性を有するものを用いると、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属の分布が均一になってリチウムイオンの拡散に適した層間距離を有する部分が多くなり、その放電容量が増大すると考えられる。

【0011】また、上記のような少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物として、特に、請求項2に示すように、Li, Co, Mn, M<sub>a</sub>, Ni<sub>1-a</sub>, O<sub>2</sub> (M<sub>a</sub>は、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < a < 1$ 、 $2 \cdot 0 \cdot 1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を使用

すると、LiNiO<sub>2</sub>におけるNiが、CoとMnの他に上記のMとして示した少なくとも一種の元素で置換されて、このリチウム遷移金属複合酸化物における電子状態が変化し、充放電を繰り返して行なった場合に、Mnが非水電解質中に溶出するのが抑制されて、さらにサイクル特性が向上するようになる。

【0012】また、請求項3に示すように、上記の正極材料として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(003)、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(104)とした場合に、I(003)/I(104)の値が0.8以上のものを用いると、より放電容量が向上されるようになる。

【0013】すなわち、リチウムとニッケルの複合酸化物としては、LiNiO<sub>2</sub>の他にリチウムイオンの吸蔵・放出能力が弱いLi<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等が存在し、このLi<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の割合が増加すると、上記のI(003)/I(104)の値が低くなって放電容量が低下するためである。

【0014】ここで、上記の請求項1に示すように、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物において、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になったリチウム遷移金属複合酸化物を得るにあたっては、リチウムに対してNi, Co, Mn等の遷移金属を均一に混合させる必要があり、例えば、この正極材料を構成するこれらの原料に非常に粒径の小さなものを用いて混合させた混合物を用いたり、これらの原料を溶解させた溶液から溶媒を蒸発除去させ、その残存物を混合物として用いたりし、このような混合物を熱処理して上記のようなリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができ

る。

【0015】ここで、正極材料に使用する上記のリチウム遷移金属複合酸化物は、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が小さいほど、その結晶構造の乱れが少なくなって高い放電容量を有するようになるため、上記のピークの半値幅が小さいほど好ましく、このため、請求項4に示すように、正極材料として、請求項5に示すように、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させて製造したリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。

【0016】そして、請求項5に示すようにして製造したリチウム遷移金属複合酸化物においては、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $15^\circ$ 前後になって結晶構造の乱れが少なくなり、こ

のような正極材料を用いた請求項4の非水電解質二次電池においては、さらに高い放電容量が得られるようになる。なお、正極材料に使用する上記のリチウム-遷移金属複合酸化物を製造する方法は、特に上記のような方法に限られず、上記のピークの半値幅がさらに小さくなったリチウム-遷移金属複合酸化物を用いることも当然可能である。

【0017】また、この発明における非水電解質二次電池において、その負極に使用する負極材料としては公知のものを用いることができ、例えば、金属リチウム、 $\text{Li-Al}$ 、 $\text{Li-In}$ 、 $\text{Li-Sn}$ 、 $\text{Li-Pb}$ 、 $\text{Li-Bi}$ 、 $\text{Li-Ga}$ 、 $\text{Li-Sr}$ 、 $\text{Li-Si}$ 、 $\text{Li-Zn}$ 、 $\text{Li-Cd}$ 、 $\text{Li-Ca}$ 、 $\text{Li-Ba}$ 等のリチウム合金の他に、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料を用いることができる。

【0018】また、この発明の非水電解質二次電池における上記の非水電解質としては、従来より使用されている公知の非水電解液等を用いることができ、この非水電解液における溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホラン、3-メチルー1, 3-オキサゾリジーン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の溶媒を1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】また、この非水電解液において、上記の溶媒に溶解させる溶質としても公知の溶質を用いることができ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3$ 等のリチウム化合物を使用することができる。

#### 【0020】

【実施例】以下、この発明の非水電解質二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池の場合、初期の放電容量が向上されると共に充放電サイクル特性も向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0021】(実施例1～17及び比較例1～3)これらの実施例及び比較例においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すよ

うな扁平なコイン型になったリチウム二次電池を作製した。

【0022】[正極の作製] 正極を作製するにあたっては、 $\text{LiOH}$ に対して、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、と $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、と $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、とをそれぞれ所定のモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $800^\circ\text{C}$ で8時間熱処理を行なうと、 $\text{Li}$ と $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Al}$ とが下記の表1及び表2に示すようなモル比になった各リチウム-遷移金属複合酸化物を作製し、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて粉碎して、それぞれ平均粒径が約 $5\mu\text{m}$ になった各正極材料を得た。

【0023】そして、これらの各正極材料と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとをそれぞれ90:6:4の重量比になるように混練して各正極合剤を作製し、これらの各正極合剤をそれぞれ $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧して直径 $20\text{mm}$ の円板状に成形した後、真空下においてこれを $250^\circ\text{C}$ で2時間熱処理して各正極を作製した。

【0024】[負極の作製] 負極を作製するにあたっては、所定の厚みになったリチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径 $20\text{mm}$ の円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0025】[非水電解液の作製] 非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol}/\text{l}$ の割合で溶解させて非水電解液を作製した。

【0026】[電池の作製] 電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した各正極1をそれぞれ正極集電体5に取り付けると共に上記の負極2を負極集電体6に取り付け、イオン透過性のポリプロピレンフィルムで構成されたセパレータ3に上記の非水電解液を含浸させ、このセパレータ3を上記の各正極1と負極2との間に介在させて、これらを正極缶4aと負極缶4bとで形成される各電池ケース4内にそれぞれ収容させ、正極集電体5を介して正極1を正極缶4aに接続させる一方、負極集電体6を介して負極2を負極缶4bに接続させ、この正極缶4aと負極缶4bとを絶縁パッキン7によって電気的に絶縁させて、実施例1～17及び比較例1～3の各リチウム二次電池を作製した。

【0027】(実施例18) この実施例においては、 $\text{LiOH}$ に対して平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、と $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、と $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、とを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $800^\circ\text{C}$ で20時間熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1～17

及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0028】(実施例19) この実施例においては、LiOHに対して平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ のNi(OH)<sub>2</sub>とCo(OH)<sub>2</sub>とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl(OH)<sub>3</sub>とを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において850℃で8時間熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0029】(実施例20) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンの混合溶液を、各遷移金属のモル比がNi:Co:Mn=0.9:0.01:0.09の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.01</sub>Mn<sub>0.09</sub>(OH)<sub>2</sub>で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0030】そして、この遷移金属複合水酸化物とLiOHとを、Liと遷移金属元素の総量とが1:1のモル比となるように混合させ、この混合物を乾燥空気雰囲気下において800℃で8時間熱処理してリチウム-遷移金属複合酸化物を作製し、このリチウム-遷移金属複合酸化物を用いて、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にして正極を作製すると共にリチウム二次電池を作製した。

【0031】(実施例21) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンの混合溶液を、各遷移金属のモル比がNi:Co:Mn=0.5:0.4:0.1の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub>で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0032】そして、その後は、上記の実施例20の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0033】(実施例22) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンと硫酸アルミニウムの混合溶液を、各遷移金属のモル比がNi:Co:Mn:Al=0.84:0.1:0.05:0.01の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化

物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式Ni<sub>0.84</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.01</sub>(OH)<sub>2</sub>で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0034】そして、その後は、上記の実施例20の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0035】(実施例23) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンと硫酸アルミニウムの混合溶液を、各遷移金属のモル比がNi:Co:Mn:Al=0.5:0.1:0.39:0.01の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.39</sub>Al<sub>0.01</sub>(OH)<sub>2</sub>で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0036】そして、その後は、上記の実施例20の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0037】(比較例4) この比較例においては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きなNi(OH)<sub>2</sub>とCo(OH)<sub>2</sub>とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl(OH)<sub>3</sub>とを用い、LiOHに対してこれらを上記の実施例5と同じモル比で加えるようにし、それ以外については、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0038】(比較例5) この比較例においては、上記の比較例4と同様に、平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きなNi(OH)<sub>2</sub>とCo(OH)<sub>2</sub>とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl(OH)<sub>3</sub>とを用い、LiOHに対してこれらを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において800℃で20時間保持させるという熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0039】(比較例6) この比較例においては、上記の比較例4と同様に、平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きなNi(OH)<sub>2</sub>とCo(OH)<sub>2</sub>とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl(OH)<sub>3</sub>とを用い、LiOHに対してこれらを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において850℃で8時間熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0040】(比較例7) この比較例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内で濃度1Nの硫酸ニッケル水溶液中に核となる水酸化ニッケル粒子を分散させ、この中にフレーク状の水酸化ナトリウム粒子を投入し、これを攪拌しながら液温を40℃に保ち、さらに硫酸ニッケル水溶液と水酸化ナトリウム粉末とを加えながら攪拌し、球状になった水酸化ニッケルNi(OH)<sub>2</sub>を得た。

【0041】そして、このNi(OH)<sub>2</sub>とLiOHとを、Li:Niが1:1のモル比となるように混合させ、その後は、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0042】(比較例8) この比較例においては、正極を作製するにあたり、上記の比較例7と同様にして得た球状の水酸化ニッケルNi(OH)<sub>2</sub>を用い、このNi(OH)<sub>2</sub>とLiOHとCo(OH)<sub>2</sub>とを、Li:Ni:Coが1:0.8:0.2のモル比になるように混合させ、その後は、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0043】(比較例9) この比較例においては、正極を作製するにあたり、LiOHに対して、上記の比較例4と同様に平均粒径が10μmと粒径の大きなNi(OH)<sub>2</sub>を用い、Li:Niが1:1のモル比となるように混合させ、その後は、上記の実施例1~17及び比較

例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0044】ここで、上記の実施例1~23及び比較例1~9の各リチウム二次電池における各正極材料について、X線源としてCu-Kαを用いた粉体X線回折測定によって $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅を求めると共に、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度I(003)と $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度I(104)とからピーク強度比[I(003)/I(104)]を求め、これらの結果を下記の表1及び表2に合

わせて示した。

【0045】また、上記のようにして作製した実施例1~23及び比較例1~9の各リチウム二次電池をそれぞれ充電電流0.5mA/cmで充電終止電圧4.25Vまで充電させた後、放電電流0.5mA/cmで放電終止電圧2.75Vまで放電させ、これを1サイクルとして充放電を繰り返して行ない、各リチウム二次電池における1サイクル目の放電容量を求めると共に、放電容量が1サイクル目における放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、これらの結果を下記の表1及び表2に合

わせて示した。

【0046】

【表1】

	リチウム遷移金属複合酸化物					半値幅 (°)	ピーク 強度比	サイクル数 (回)	放電容量 (mAh/g)
	Li	Ni	Co	Mn	Al				
実施例 1	1.00	0.90	0.01	0.09	0.00	0.17	1.8	150	210
実施例 2	1.00	0.90	0.09	0.01	0.00	0.18	1.5	142	205
実施例 3	1.00	0.50	0.10	0.40	0.00	0.20	1.7	147	200
実施例 4	1.00	0.50	0.40	0.10	0.00	0.22	1.3	151	202
実施例 5	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.21	0.8	192	199
実施例 6	1.00	0.74	0.20	0.05	0.01	0.20	1.2	196	201
実施例 7	1.00	0.50	0.44	0.05	0.01	0.21	1.3	188	198
実施例 8	1.00	0.74	0.10	0.15	0.01	0.18	1.7	184	205
実施例 9	1.00	0.50	0.10	0.39	0.01	0.19	1.5	186	210
実施例 10	1.00	0.74	0.10	0.05	0.11	0.19	1.4	190	197
実施例 11	1.00	0.50	0.10	0.01	0.39	0.20	1.2	189	199
実施例 12	1.00	0.89	0.05	0.05	0.01	0.19	1.8	142	202
実施例 13	1.00	0.88	0.10	0.01	0.01	0.18	1.4	140	203
実施例 14	1.00	0.85	0.10	0.05	0.00	0.16	1.3	138	198
実施例 15	1.00	0.49	0.45	0.05	0.01	0.18	1.9	145	200
実施例 16	1.00	0.49	0.10	0.40	0.01	0.20	1.6	140	201
実施例 17	1.00	0.49	0.10	0.05	0.36	0.19	1.8	139	198
実施例 18	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.20	0.7	191	185
実施例 19	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.21	0.6	190	187
実施例 20	1.00	0.90	0.01	0.09	0.00	0.15	1.7	148	224
実施例 21	1.00	0.50	0.40	0.10	0.00	0.15	1.5	149	219
実施例 22	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.15	1.2	193	212
実施例 23	1.00	0.50	0.10	0.39	0.01	0.15	1.4	189	230



13

14

	リチウム遷移金属複合酸化物					半値幅 (°)	ピーク 強度比	サイクル数 (回)	放電容量 (mAh/g)
	Li	Ni	Co	Mn	Al				
比較例 1	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.17	1.1	60	160
比較例 2	1.00	0.90	0.10	0.00	0.00	0.18	1.3	57	154
比較例 3	1.00	0.90	0.00	0.10	0.00	0.20	1.3	61	155
比較例 4	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.34	1.5	187	150
比較例 5	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.37	1.7	190	153
比較例 6	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.37	1.7	186	154
比較例 7	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.15	2.0	58	163
比較例 8	1.00	0.80	0.20	0.00	0.00	0.17	1.9	61	167
比較例 9	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.23	1.9	42	150

【0048】この結果、実施例1～23のリチウム二次電池と比較例1～3, 7～9のリチウム二次電池とを比較すると、正極材料として、 $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になったリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合においても、実施例1～23のように正極材料として少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いた各リチウム二次電池は、Niの他にCoとMnの少なくとも一つが欠けているリチウム遷移金属複合酸化物を用いた比較例1～3, 7～9の各リチウム二次電池に比べて、サイクル特性や初期の放電容量が著しく向上していた。

【0049】また、正極材料に用いるリチウム遷移金属複合酸化物において、LiとNiとCoとMnとAlのモル比が同じになった実施例5, 22の各リチウム二次電池と、比較例4～6の各リチウム二次電池とを比較すると、 $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になった正極材料を用いた実施例5, 22の各リチウム二次電池は、半値幅が上記の $0.22^\circ$ より大きい正極材料を用いた比較例4～6の各リチウム二次電池に比べて、初期の放電容量が著しく向上していた。

【0050】また、正極材料に用いるリチウム遷移金属複合酸化物において、LiとNiとCoとMnとAlのモル比が対応した実施例1, 4, 5, 9の各リチウム二次電池と、実施例20～23の各リチウム二次電池とを比較した場合、平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ の小さな粒径の各遷移金属の水酸化物を混合させて、この混合物を処理して正極を作製した実施例1, 4, 5, 9の各リチウム二次電池に比べて、Ni, Co, Mn, Alの各硫酸塩の混合溶液を中和させて各遷移金属の水酸化物を共沈させ、このように共沈された遷移金属の水酸化物を処理して正極を作製した実施例20～23の各リチウム二次電池の方が、初期の放電容量が向上していた。

【0051】これは、実施例20～23の各リチウム二次電池のように、各遷移金属の硫酸塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、この混合溶液を中和させて各遷移金属の水酸化物を共沈させた場合、平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ の小さな粒径の各遷移金属の水酸化物を混合させた場合に比べて、 $\text{LiNiO}_2$ の構造を損なうことなく、リチウム遷移金属複合酸化物を作製することができ、このため、リチウムイオンの拡散に適した結晶構造を有する部分が増えて、初期の放電容量がさらに向上したものと考えられる。

【0052】また、実施例1～23のリチウム二次電池を比較した場合、その正極材料として、前記の請求項2に示す $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{Ni}_{1-(a+b+c+d)}\text{O}_2$  (Mは、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.4$ ,  $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例5～11, 18, 19, 22, 23の各リチウム二次電池は、これ以外のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例1～4, 12～17, 20, 21の各リチウム二次電池に比べて、さらにサイクル特性が向上していた。

【0053】また、実施例1～17のリチウム二次電池と実施例18, 19のリチウム二次電池を比較した場合、 $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 $I(003)$ と $2\theta = 44.54 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 $I(104)$ とのピーク強度比 $[I(003)/I(104)]$ が0.8以上になった正極材料を使用した実施例1～17のリチウム二次電池は、 $I(003)/I(104)$ が0.8より低い正極材料を使用した実施例18, 19のリチウム二次電池に比べて、放電容量がさらに向上していた。

【0054】なお、上記の実施例においては、正極材料

として使用するリチウム-遷移金属複合酸化物において、NiとCoとMnの他にAlを用いた例を示しただけであるが、Alの代わりにB, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素を用いた場合においても同様の結果が得られる。

【0055】また、上記の実施例においては、リチウム-遷移金属複合酸化物を作製する原料にNi, Co, Mn, Alの酸化物や水酸化物を用いたが、この原料にNi, Co, Mn, Alの硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等を用いるようにしてもよい。

【0056】また、上記の実施例20~23においては、遷移金属複合水酸化物を得る原料として、Ni, Co, Mn, Alの硫酸塩を用いるようにしたが、使用する原料は、中和反応によって各遷移金属の水酸化物のみが沈殿するものであればよく、Ni, Co, Mn, Alの酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等を用いるようにしてもよい。

【0057】また、上記の実施例20~23においては、上記のNi, Co, Mn, Alの硫酸塩の混合溶液を中和させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させるアルカリ溶液に水酸化ナトリウム溶液を用いたが、このアルカリ溶液は中和反応により各遷移金属の水酸化物のみを共沈させることができるものであればよく、例えば、水酸化リチウム溶液、水酸化カリウム溶液、水酸化セシウム溶液等を用いるようにしてもよい。

【0058】また、上記の実施例20~23においては、上記のNi, Co, Mn, Alの硫酸塩の混合溶液に水酸化ナトリウムを加えて各遷移金属の水酸化物を共沈させるようにしただけであるが、この場合に、アンモニアなどのpH調整剤を加え、各遷移金属の水酸化物の生成速度を調整して、各遷移金属が均一に複合化されるようにしてもよい。

#### 【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明の請求項1における非水電解質二次電池においては、その正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム-遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いるようにしたため、リチウムとニッケルの複合酸化物であるLiNiO<sub>2</sub>におけるNiがCoとMnとで置換されてその結晶構造が強化されると共に、少なくともNiとCoとMnとを含むリ

チウム-遷移金属複合酸化物における遷移金属の分布が均一になってリチウムイオンの拡散に適した層間距離を有する部分が多くなった。

【0060】この結果、この発明の請求項1における非水電解質二次電池においては、初期の放電容量が向上すると共に、充放電を繰り返した場合における放電容量の低下も抑制されてサイクル特性が向上した。

【0061】また、この発明の請求項2に示すように、上記の正極材料に、Li, Co, Mn, M, Ni, O<sub>2</sub> (Mは、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < a < 1$ ,  $2, 0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.4$ ,  $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を使用すると、非水電解質二次電池におけるサイクル特性にさらに向上された。

【0062】また、この発明の請求項3に示すように、上記の正極材料として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(003)、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(104)とした場合に、I(003)/I(104)の値が0.8以上のものを用いると、非水電解質二次電池における放電容量がさらに向上された。

【0063】また、この発明の請求項4に示すように、上記の請求項1~3の非水電解質二次電池における正極材料として、請求項5に示すように、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させて製造したリチウム-遷移金属複合酸化物を用いると、このリチウム-遷移金属複合酸化物における遷移金属の分布が均一になって、結晶構造の乱れが少なくなり、非水電解質二次電池における放電容量がさらに向上した。

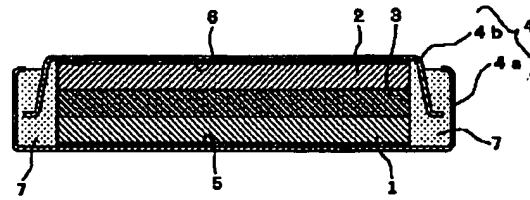
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例の各リチウム二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内